



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 129 456** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **A 62 D 3/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97100547/25, 10.01.1997
(46) Дата публикации: 27.04.1999
(56) Ссылки: Гормай В.В. и др. Проблема уничтожения и утилизации адамсита. ЖРХО им.Д.И.Менделеева, N 2, 1994, с.39-42. DE 3505293 A1, 05.09.85. DE 2154156 B2, 10.04.75. DE 3941813 A1, 20.06.91. DE 3607424 A1, 10.09.87. RU 94035727 A1, 10.11.97. RU 94018719 A1, 10.04.97.
(98) Адрес для переписки:
412680, Саратовская область, г.Вольск-18, в/ч 61469

(71) Заявитель:
Войсковая часть 61469
(72) Изобретатель: Гормай В.В.,
Князев Б.А., Сафронов В.В., Вахер
В.Ф., Грибова Е.Д., Шаповалов В.Н.
(73) Патентообладатель:
Войсковая часть 61469

(54) СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИИ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ГОСУДАРСТВЕННОГО МОГИЛЬНИКА, СОДЕРЖАЩЕЙ 10-ХЛОР-5,10-ДИГИДРОФЕНАРСАЗИН

(57) Реферат:
Изобретение относится к уничтожению отравляющих веществ раздражающего действия (ирритантов), а именно к разработке способа утилизации композиции мышьякорганических веществ, содержащей 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин (адамсит), из Государственного могильника. Композицию мышьякорганических веществ, содержащую 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин (адамсит), восстанавливают муравьиной кислотой в

металлическом герметичном контейнере при мольном соотношении 1: 6 при температуре 135 - 145°C в течение 4 ч, образующийся осадок металлического мышьяка фильтруют, промывают растворителем, из фильтрата отгоняют муравьиную кислоту и растворитель, затем дистилляцией в вакууме выделяют дифениламин. Способ позволяет получить из композиции мышьякорганических веществ полезные промышленные продукты. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 129 456 C1

RU 2 129 456 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 129 456** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **A 62 D 3/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97100547/25, 10.01.1997

(46) Date of publication: 27.04.1999

(98) Mail address:
412680, Saratovskaja oblast', g.Vol'sk-18,
v/ch 61469

(71) Applicant:
Vojskovaja chast' 61469

(72) Inventor: Gormaj V.V.,
Knjazev B.A., Safronov V.V., Vakher
V.F., Gribova E.D., Shapovalov V.N.

(73) Proprietor:
Vojskovaja chast' 61469

(54) **METHOD OF REUSING ORGANOARSENIC SUBSTANCES FROM STATE MORTUARY CONTAINING 10-CHLORO-5,10-DIHYDROPHENARSINE**

(57) Abstract:

FIELD: toxic substances disposal.
SUBSTANCE: composition of organoarsenic
substances containing irritant
10-chloro-5,10-dihydrophenarsine (admsite)
is reduced with formic acid in tightly
closed metal container at molar ratio 1:6

and temperature 135-145 C for 4 hr.
Resulting precipitate of arsenic metal is
filtered and washed with solvent. Filtrate
is distilled to remove formic acid and
solvent, whereupon diphenylamine is
distilled in vacuo. EFFECT: enabled
isolation of useful products. 2 cl, 1 tbl, 2 ex

RU 2 1 2 9 4 5 6 C 1

RU 2 1 2 9 4 5 6 C 1

Изобретение относится к уничтожению отравляющих веществ раздражающего действия (ирритантов), а именно к разработке способа утилизации мышьякорганических веществ, содержащих 10-хлор-5:10-дигидрофенарсазин (адамсит).

В настоящее время на полигоне военного объекта Шиханы МО РФ Российской Федерации имеется Государственный могильник мышьякорганических ирритантов. Подавляющую часть захоронения составляют запасы композиции в различной таре (барабаны, ящики, бочки), включающей 10-хлор-5:10-дигидрофенарсазин (адамсит), 10,10'-бис(5:10-дигидрофенарсазин)-оксид, дифениламин, неорганические соединения мышьяка, с содержанием адамсита от 70 до 90% в зависимости от конкретного образца. Необходима скорейшая ликвидация захоронения ирритантов, так как они являются источником экологической опасности. С другой стороны запасы мышьякостойких веществ могут стать сырьевым источником мышьяка, потребности в котором возрастают.

Ранее уничтожение композиций с адамситом проводили способом сжигания /1/. Однако с точки зрения экологической безопасности данный метод в настоящее время не отвечает современным требованиям.

Известен способ утилизации адамсита сплавлением с элементарной серой с образованием полимеров /1/. Продукты реакции практически нерастворимы в воде и большинстве органических растворителей. Недостатками данного способа являются большие количества реакционной массы, подлежащей захоронению.

Описан способ утилизации адамсита путем окисления смесью азотной и серной кислот /2/. Данный способ использовался на опытной установке для уничтожения запасов адамсита в Швеции. Однако последующая утилизация образующихся продуктов составляет самостоятельную проблему.

Наиболее близким к заявленному является способ утилизации композиции мышьякорганических веществ из государственного могильника, содержащей 10-хлор-5:10-дигидрофенарсазин /1/, путем взаимодействия с реагентами и получением продуктов широкого применения в народном хозяйстве.

Однако запасы композиции существенно превышают объем, необходимый для удовлетворения спроса на треххлористый мышьяк. В связи с этим актуальна разработка способов, позволяющих получать и другие мышьякостойкие продукты.

Реализация данного способа приводит к получению двух ценных продуктов, широко используемых в промышленном производстве: мышьяка и дифениламина.

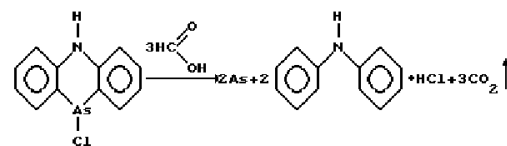
Сущность процесса заключается во взаимодействии основных компонентов композиции с муравьиной кислотой.

Предлагаемый способ утилизации композиции из могильника, содержащей адамсит, заключается в следующем: восстановление адамсита муравьиной кислотой до аморфного мышьяка происходит в автоклаве при температуре 140°C и выдержке в течение 4 часов. При этом образуется осадок металлического мышьяка с

содержанием основного вещества на уровне 93% масс. и выделяется дифениламин.

Компоненты композиции при взаимодействии с муравьиной кислотой при нагревании восстанавливаются до металлического мышьяка.

В частности, реакция адамсита с муравьиной кислотой проходит с образованием металлического мышьяка и дифениламина



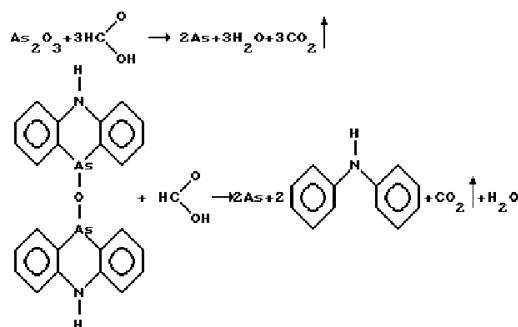
Проведенная оценка различных партий композиций с адамситом из могильника показала наличие в их составе следующих веществ:

10-хлор-5:10-дигидрофенарсазина;
10,10'-бис-(5:10-дигидрофенарсазин)-оксида;

дифениламина;
неорганических соединений мышьяка (включая металлический мышьяк);
полимерных соединений сложного строения.

При этом соотношение компонентов существенно варьирует в зависимости от места отбора образцов. Содержание адамсита колеблется от 70 до 93% (вместе с тем элементный состав образцов близок к расчетному для адамсита).

Обработка композиции из могильника муравьиной кислотой сопровождается наряду с вышеприведенной и другими реакциями



Реакция восстановления адамсита проходит в основном, при мольном соотношении адамсита и муравьиной кислоты 1:1,5, причем муравьиная кислота может быть различного процентного состава. Но так как муравьиная кислота является не только реагентом, но и растворителем, процесс восстановления проводится в избытке муравьиной кислоты, наиболее оптимальное мольное соотношение реагентов адамсит : муравьиная кислота является 1:6.

При нормальном давлении и температуре кипения муравьиной кислоты ($t = 101^\circ\text{C}$) восстановление адамсита идет не до конца /3/. Для повышения температуры процесса смесь муравьиной кислоты и адамсита помещают в автоклав. Установлено, что температура 135-145°C является оптимальной для данного процесса. Выше 145°C идет неконтролируемое разложение муравьиной кислоты и, как следствие этого, резкое повышение давления.

Процесс восстановления адамсита муравьиной кислотой проводят следующим

образом.

В автоклав загружают технический продукт (композицию) и техническую муравьиную кислоту. Автоклав герметизируют, помещают в масляную баню и нагревают до 135°C. При температуре бани 135 - 145°C реакционную смесь выдерживают ($4 \pm 0,5$) час. Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры и стравливают образовавшиеся в ходе реакции газы, пропуская их через поглотительную колонку с активированным углем для очистки от следовых количеств мышьяка.

В ходе реакции образуется черно-бурый объемный осадок, который отделяют фильтрованием. Реакционную массу переносят на фильтр, фильтруют и отмывают на фильтре диметилформамидом образовавшийся мышьяк от муравьиной кислоты и дифениламина.

После промывки и сушки получают черный, рыхлый остаток элементарного мышьяка. Содержание мышьяка составляет 93% масс., что соответствует требованиям по техническому мышьяку /4/.

Затем из фильтрата удаляют муравьиную кислоту и диметилформамид, которые повторно используются в процессе. После выделения из кубового остатка диметилформамида, муравьиной кислоты проводят дистилляцию в вакууме для выделения дифениламина. Оставшаяся масса после выделения дифениламина не содержит irritantov и подлежит захоронению.

Данные по материальному балансу восстановления композиции с адамситом муравьиной кислотой представлены в таблице (по лучшему результату экспериментов).

Предложенный способ утилизации обладает следующими достоинствами:

образуются продукты, имеющие широкое применение в промышленности - металлический мышьяк и дифениламин;

предложенный способ отличается простотой, относительно небольшим количеством отходов, дешевой и малым расходом реагентов: фактически единственным реагентом является муравьиная кислота.

Пример 1. Анализ технического продукта (композиции из могильника), содержащего дигидрофенарсазин. Технический продукт представляет собой порошок темно-зеленого цвета. Данные элементного анализа показывают, что состав смеси близок к адамситу.

Найдено, %: C 51.04; H 3.27; N 5.70; As 25.08; Cl 12.0

Вычислено, %: C 51.99; H 3.27; N 5.06; As 27.05; Cl 12.63

Исследование качественного состава технического адамсита дало следующие результаты: 10-хлор-5:10-дигидрофенарсазин

- 70... 93 %, дифениламин - 1... 5 %, неорганические соединения мышьяка (включая металлический мышьяк) до 6%, неидентифицируемые высокомолекулярные соединения 1... 3 %.

5 Пример 2. В автоклав загружают 70 г адамсита и 90 мл 85% муравьиной кислоты. Автоклав герметизируют и нагревают до 135°C. При температуре 135 - 140°C реакционную смесь выдерживают ($4 \pm 0,5$) час. Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры и стравливают образовавшиеся газы, пропуская их через поглотительную колонку с активированным углем для очистки от следовых количеств мышьяка. В ходе реакции образуется черно-бурый объемный осадок, который отделяют фильтрованием. Реакционную массу переносят на фильтр и отмывают образовавшийся мышьяк от муравьиной кислоты и дифениламина. Выход мышьяка составляет 17,6 г (93,6% от теорет.). Контроль реакционной массы (ТСХ) 20 показывает отсутствие исходного продукта.

Источники информации.

1. Гормай В. В. и др. Проблема уничтожения и утилизации адамсита. ЖРХО им. Д.И.Менделеева, N 2, 1994, С.39-42

25 2. Andersson J.O., Bylund J., Jonsson H., Granbon P.O.: Destruction of phenarsazinechloride (adamsite) by oxidation with nitric acid/sulfuric acid. Pilot plant. (Foersvarets, Forskning sants.,Stockholm, Swed.)// Report 1984, FOA-C-40192-C2; Order NO. PB84-197102, 38pp (Swed.) Avail N TIS From Gov. Rep. Announce. Index (US) 1984, 84(17), 154

3. Разуваев Г.А. Мерихиноидные производные дигидрофенарсазина//Ж.Р.Ф.-Х.О., ч.химическая.-1930.-N 61. -С.13-28.

35 4. Мышьяк металлический ТУ 113-12-112-89.

Формула изобретения:

1. Способ утилизации композиции мышьякоорганических веществ из Государственного могильника, содержащей 10-хлор-5:10-дигидрофенарсазин, путем взаимодействия композиции с реагентом, отличающийся тем, что в качестве реагента используют муравьиную кислоту, взаимодействие осуществляют путем восстановления исходной композиции муравьиной кислотой в автоклаве при мольном соотношении адамсит : муравьиная кислота 1 : 6 и температуре 135 - 145°C в течение 4 ч с образованием осадка металлического мышьяка и дифениламина, затем образующийся осадок металлического мышьяка фильтруют, промывают растворителем, из фильтрата отгоняют муравьиную кислоту и растворитель, затем дистилляцией в вакууме выделяют дифениламин.

55 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют диметилформамид.

Таблица

Материальный баланс восстановления технического
адамсита муравьиной кислотой

ПРИХОД			РАСХОД		
Наименование потоков	г/опер.	%, масс	Наименование потоков	г/опер	%, масс
1.Адамсит технический	70	100	1.Реакционная смесь, в т. ч.:	163,4	100
			-муравьиная к-та	76,3	46,7
2.Муравьиная кислота, в т.ч.:	108,9	100	-вода	16,4	10,0
-муравьиная	92,5	85,0	-дифениламин	48,2	29,5
кислота			солянокислый		
- вода	16,4	15,0	-мышьяк	17,6	10,8
			-примеси	4,9	3,0
			2. Газы, в т. ч.:		
			-диоксид углерода	15,5	100
ИТОГО	178,9		ИТОГО	178,9	

RU 2129456 C1

RU 2129456 C1